

534, 802

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/043914 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 201/16**,
201/08

MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2,
67459 Böhl-Iggelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012556

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2003 (11.11.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 095.5 13. November 2002 (13.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **FISCHER, Rolf-Hart-
muth** [DE/DE]; Bergstr.98, 69121 Heidelberg (DE).
LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34,
67069 Ludwigshafen (DE). **ANSMANN, Andreas**
[DE/DE]; Haselweg 1, 69168 Wiesloch (DE). **BÄBLER,
Peter** [DE/DE]; Maria-Mandel-Str.18, 68519 Viern-
heim (DE). **BENISCH, Christoph** [DE/DE]; Wind-
mühlstr. 21, 68165 Mannheim (DE). **MAIXNER, Stefan**
[DE/DE]; Königsacker 53, 68723 Schwetzingen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING CAPROLACTAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CAPROLACTAM

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating high boilers out from a crude caprolactam, which contains high boilers, caprolactam and, optionally, light boilers, and which has been obtained by: a) reacting 6-aminocapronitrile with water to form a reaction mixture, and; b) separating ammonia and unreacted water out from the reaction mixture while obtaining a crude caprolactam. The invention is characterized in that: c) the crude caprolactam is fed to a distillation device while obtaining, as a product, a first partial flow via the top, and obtaining a second partial flow via the bottom. During distillation, the pressure is set so that a bottom temperature of 170 °C is not fallen below, and the second partial flow is set so that the caprolactam content of the second partial flow is no less than 10 % by weight with regard to the entire second partial flow.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Abtrennung von Hochsiedern aus einem Rohcaprolactam, das Hochsieder, Caprolactam und gegebenenfalls Leichtsieder enthält, und das erhalten wurde durch a) Umsetzung von 6-Aminocapronitril mit Wasser zu einem Reaktionsgemisch b) Abtrennung von Ammoniak und nicht umgesetztem Wasser aus dem Reaktionsgemisch unter Erhalt eines Rohcaprolactams, dadurch gekennzeichnet, dass man c) das Rohcaprolactam einer Destillationsvorrichtung zuführt unter Erhalten eines ersten Teilstroms über Kopf als Produkt und eines zweiten Teilstroms über Sumpf, wobei man bei der Destillation den Druck so einstellt, dass eine Sumpftemperatur von 170°C nicht unterschritten wird, und den zweiten Teilstrom so einstellt, dass der Caprolactam-Gehalt des zweiten Teilstroms nicht weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten zweiten Teilstrom, beträgt.

WO 2004/043914 A1

Verfahren zur Reinigung von Caprolactam

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Hochsiedern aus einem Rohcaprolactam, das Hochsieder, Caprolactam und gegebenenfalls Leichtsieder enthält, und das erhalten wurde durch
- 10 a) Umsetzung von 6-Aminocapronitril mit Wasser zu einem Reaktionsgemisch
- b) Abtrennung von Ammoniak und nicht umgesetztem Wasser aus dem Reaktionsgemisch unter Erhalt eines Rohcaprolactams,
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass man
- c) das Rohcaprolactam einer Destillationsvorrichtung zuführt unter Erhalt eines ersten Teilstroms über Kopf als Produkt und eines zweiten Teilstroms über Sumpf,
- 20 wobei man bei der Destillation den Druck so einstellt, dass eine Sumpftemperatur von 170°C nicht unterschritten wird, und den zweiten Teilstrom so einstellt, dass der Caprolactam-Gehalt des zweiten Teilstroms nicht weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten zweiten Teilstrom, beträgt.

25

Verfahren zur Herstellung von Caprolactam sind allgemein bekannt.

- Es ist ebenfalls, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46-48, oder Kirk-
- 30 Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 4, John Wiley & Sons, New York, 1992, Seite 836, allgemein bekannt, daß Caprolactam, das für die Herstellung von Polymeren verwendet wird, eine Reinheit von 99,9 bis 99,94 % aufweisen muß, wobei die Hauptverunreinigung üblicherweise Wasser in einer Menge von 0,04 bis 0,1 % ist. Andere Verunreinigungen dürfen nur im Bereich von maximal wenigen ppm enthalten sein.
- 35 So kann Caprolactam durch Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit Schwefelsäure oder Oleum hergestellt werden. Nach Neutralisation des auf diese Weise erhaltenen Gemischs mit Ammoniak kann das Caprolactam von dem als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumsulfat durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel erhalten werden.

2

In Abhängigkeit von den Verfahren zur Herstellung der zur Darstellung des Cyclohexanonoxims eingesetzten Edukte, wie Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsulfat, den Oximierungs- und Umlagerungsbedingungen enthält das rohe Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung erhalten wurde, Verunreinigungen, die sich in Art und Umfang unterscheiden. Typische Verunreinigungen von rohem Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung hergestellt wurde, sind C-Methylcaprolactame, 6-Methylvalerolactam und n-Pentylacetamid.

Zur Reinigung des bei der Beckmann-Umlagerung erhaltenen Roh-Caprolactams sind verschiedene Verfahren beschrieben.

Gemäß DE-A-1253716 kann das Roh-Caprolactam durch Hydrierung in Suspension in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Säure gereinigt werden.

Gemäß DE-A-1253716 kann das Roh-Caprolactam durch Hydrierung in Suspension in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Base gereinigt werden.

DD-A-75083 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Caprolactam, in dem das Roh-Caprolactam zunächst destilliert und anschließend, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart eines Katalysators hydriert und dann mit einem Ionentauscher behandelt wird.

Gemäß EP-A-411455 können die charakteristischen wichtigen Qualitätsmerkmale für Caprolactam eingehalten werden, indem man das Roh-Caprolactam kontinuierlich in einem Flüssigphasen-Verfahren hydriert.

Roh-Caprolactam, das durch Hydroformylierung von 3-Pentensäure und/oder ihren Estern zu 5-Formylvaleriansäure(estern) als Hauptprodukten und 4- und 3-Formylvaleriansäure(estern) als Nebenprodukten, extraktiver (WO 97/02228) oder destillativer (WO 97/06126) Abtrennung dieser verzweigten Formylvaleriansäure(ester), aminierender Hydrierung von 5-Formylvaleriansäure(estern) zu 6-Aminocaprinsäure(estern) und/oder 6-Aminocaprinsäureamid und Cyclisierung von 6-Aminocaprinsäure(estern) oder 6-Aminocaprinsäureamid erhalten wird, enthält andere typische Verunreinigungen.

So ist beispielsweise aus WO 99/48867, Beispiel 1, bekannt, ausgehend von 5-Formylvaleriansäureestern, nach WO 98/37063, Beispiel 9 aus Gemischen aus 6-Aminocaprinsäure, 6-Aminocaprinsäureamid und entsprechenden Oligomeren erhaltenes Rohcaprolactam unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, zu kristallisieren. In diesem Rohcaprolactam, aus dem Hoch- und Leichtsieder vor der Kristallisation nicht abgetrennt wurden, waren 6345 ppm N-Methylcaprolactam, 100 ppm 5-Methylvalerolactam, 78 ppm Valeramid und andere Verunreinigungen enthalten. Die Rohcaprolactam/Wasser-Schmelze

3

Verunreinigungen enthalten. Die Rohcaprolactam/Wasser-Schmelze wurde bei 50°C homogenisiert und dann auf 30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und 2 bis 3 Mal mit wässrigem Caprolactam gewaschen. 5-Methylvalerolactam und Valeramid wurden auf 1 ppm, N-Methylcaprolactam auf 51 ppm abgereichert. Aus 73,6 g Rohlactam wurden 33,7 g
5 Reinlactam erhalten (Caprolactam-Ausbeute: 45,8 %). Die Kennzahl der flüchtigen Basen (VB) wurde erst durch eine zweite Kristallisation erreicht. Wurden nach WO 99/48867, Beispiel 3, aus dem Rohcaprolactam vor der Kristallisation Hoch- und Leichtsieder abgetrennt, so betrug die Caprolactam-Ausbeute nach der Kristallisation 52 %.

10 Aus WO 99/65873 ist weiterhin bekannt, Caprolactam aus Gemischen mit 4-Ethyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-piperidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon und 3-Methyl-2-Piperidon oder Octahydrophenazin an Adsorptionsmitteln wie aktivierte Aktivkohle, Molekularsieben oder Zeolithen selektiv zu adsorbieren und nach Desorption reines Caprolactam zu erhalten. An diese Caprolactam-Abtrennung kann sich eine Schmelzkristallisation oder eine Kristallisation aus einem Lösungsmittel an-
15 schließen.

Es ist weiterhin bekannt, Roh-Caprolactam durch Kristallisation zu reinigen, das ausgehend von 6-Aminocapronitril nach WO 98/37063, Anspruch 8, zunächst mit Wasser zu 6-Aminocapronsäure hydrolysiert wird. Dann werden Wasser und durch Hydrolyse gebildeter
20 Ammoniak abgetrennt, die gebildete 6-Aminocapronsäure wird cyclisiert und das dabei anfallende Roh-Caprolactam nach WO 99/48867 kristallisiert.

Caprolactam kann auch erhalten werden durch Reaktion von 6-Aminocapronitril ("ACN") mit Wasser in der Flüssigphase in der Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators unter Freisetzung von Ammoniak.
25

Die bei dieser Reaktion erhaltene Mischung enthält neben Caprolactam, Wasser, Ammoniak, gegebenenfalls weiterem flüssigem Verdünnungsmittel Verunreinigungen mit einem Siedepunkt über dem von Caprolactam ("Hochsieder") und solche mit einem Siedepunkt unter dem von
30 Caprolactam ("Leichtsieder").

Aus US-A-496,941, Beispiel, ist bekannt, daß nach der Abtrennung von Wasser, Lösungsmittel, Ammoniak, Leichtsieder und Hochsieder aus einer Mischung, erhalten bei der Umsetzung von ACN mit Wasser und Lösungsmittel, ein rohes Caprolactam mit einer Reinheit von 99,5 % erhalten wird.
35

Für ein Roh-Caprolactam, das aus ACN in der Flüssigphase erhalten wurde, sind andere Reinigungsverfahren beschrieben, da sich die Verunreinigungen eines solchen Roh-Caprolactams

von denen eines Roh-Caprolactams, das durch andere Verfahren erhalten wurde, wie in US-A-5,496,941 beschrieben, deutlich unterscheiden.

5 Gemäß US-A-5,496,941 wird ACN in einem ersten Schritt in der Flüssigphase zu Caprolactam umgesetzt, Leichtsieder, Wasser, Ammoniak und gegebenenfalls weitere Lösungsmittel gleichzeitig abgetrennt, Hochsieder abgetrennt unter Erhalt eines Roh-Caprolactams in einer Reinheit von 99,5 %, dieses Roh-Caprolactam in Gegenwart eines Katalysators hydriert, das erhaltene Produkt mit einem sauren Ionentauscher oder Schwefelsäure behandelt und das erhaltene Pro-

10

Aus WO 96/20923 ist ein Verfahren zur Reinigung von Rohcaprolactam bekannt, das aus der Flüssigphasen-Cyclisierung von 6-Aminocapronitril mit Wasser in Gegenwart eines Lösungsmittels und von heterogenen Katalysatoren stammt. Hierbei wird Rohcaprolactam zunächst hydriert, dann mit sauren Agentien behandelt und zuletzt in Gegenwart von Alkali destilliert.

15

Nachteilig an diesen beiden Reinigungsverfahren ist, dass drei separate Reaktionsschritte für die Herstellung von Rein-Caprolactam benötigt werden.

20

Aus DE 100 21 199 A1 und DE 100 21 192 ist bekannt, durch Flüssig- oder Gasphasen-Cyclisierung gewonnenes Caprolactam nach Abtrennung von Ammoniak und Wasser durch Kristallisation zu reinigen.

25

Die genannten Verfahren zur Reinigung von Roh-Caprolactam, das aus ACN hergestellt wurde, weisen den Nachteil auf, daß sie technisch aufwendig und energieintensiv, insbesondere durch die zahlreichen Trennschritte, sind.

30

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung von Caprolactam, das ausgehend von ACN erhalten wurde, in hoher Reinheit auf technisch einfache und energiesparende Weise ermöglicht.

35

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren setzt man ein Rohcaprolactam ein, das durch Umsetzung von 6-Aminocapronitril mit Wasser gemäß den Schritten a) und b) erhalten wurde.

Gemäß Schritt a) wird eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril, Wasser und gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel, Hochsieder und gegebenenfalls Leicht-

sieder, vorzugsweise in Gegenwart eines die Umsetzung katalytisch fördernden Feststoffes, umgesetzt.

Das für Schritt a) erforderliche ACN kann, wie aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46, Fig. 8, allgemein bekannt, aus Adipodinitril erhalten werden.

Besonders in Betracht kommt dabei die partielle katalytische Hydrierung von Adipodinitril in Gegenwart von Ammoniak als Lösungsmittel und beispielsweise als Suspensionskatalysator Rhodium auf Magnesiumoxid (US-A-4,601,859), Raney Nickel (US-A-2,762,835, WO 92/21650), Nickel auf Aluminiumoxid (US-A-2,208,598) oder als Festbettkatalysator Cu-Co-Zn-Spinell (DE-B-954416, US-A-2,257,814) oder Eisen (DE-A-42 35 466) oder ein Verfahren gemäß US-A-2,245,129, US-A-2,301,964, EP-A-150295, FR-A-2 029 540 oder einem in US-A-5,496,941 beschriebenen Verfahren.

Das für diese Umsetzung erforderliche Adipodinitril wird technisch hergestellt, beispielsweise durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von Nickel enthaltenden Katalysatoren, und ist kommerziell beispielsweise über die Firma Aldrich-Chemie Gesellschaft mbH & Co. KG, Steinheim, Deutschland verfügbar.

Die Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) kann gemäß US-A-4,628,085 in der Gasphase an Kieselgel bei 300°C erfolgen.

Ebenso kann diese Umsetzung gemäß US-A-4,625,023 in der Gasphase an einem Kieselgel- oder Kupfer/Chrom/Barium-Titanoxid-Katalysator durchgeführt werden.

Gemäß FR-A-2029540 kann die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden, wobei als Katalysatoren metallisches Zn oder Cu-Pulver oder Oxide, Hydroxide, Halogenide, Cyanide des Rubidiums, Bleis, Quecksilbers oder der Elemente mit einer Ordnungszahl 21 bis 30 oder 39 bis 48 Verwendung finden. Die beschriebenen Katalysatoren werden in diskontinuierlich betriebenen Rührautoklaven als Suspensionskatalysatoren eingesetzt.

Die Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) kann auch beispielsweise gemäß EP-A-659 741, WO 96/22974, DE 19632006, WO 99/47500 oder WO 99/28296 erfolgen.

Vorzugsweise kann die Umsetzung in der Gasphase bei Temperaturen von im allgemeinen 200 bis 550°C, vorzugsweise 250 bis 400°C, durchgeführt werden; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 bar, vorzugsweise bei Normaldruck, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen zum überwiegenden Teil gasförmig ist.

Die Katalysatorbelastungen betragen üblicherweise 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,2 bis 1 kg 6-Aminocapronitril pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

5

Als Reaktoren kommen vorteilhaft solche in Betracht, wie sie im allgemeinen für Gasphasenreaktionen an bewegten oder stationären Feststoff-Katalysatoren bekannt sind. Vorzugsweise können ein Wirbelbettreaktor, vorzugsweise Festbett-Reaktor, wie ein Horden-Reaktor, insbesondere ein Röhrenreaktor, eingesetzt werden. Es sind auch Kombinationen solcher Reaktoren

10

Pro mol ACN werden im allgemeinen 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10 mol Wasser eingesetzt.

15

Die Mischung (I) kann auch weitere organische Verbindungen enthalten, die unter den Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegen, wie Alkohole, Amine oder aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

20

Als katalytisch aktive Verbindungen der Katalysatoren können beispielsweise Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, Kupferchromit, vorzugsweise Aluminiumoxid, Titanoxid, vorzugsweise Titandioxid, Lanthanphosphate, Lanthanoxide in Betracht wie auch Gemische solcher Verbindungen.

25

Aluminiumoxid ist in allen Modifikationen, die durch Erhitzen der Vorläuferverbindungen Aluminiumhydroxid (Gibbsit, Böhmit, Pseudo-Böhmit, Bayerit und Diaspor) bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten werden können, geeignet. Dazu gehören insbesondere gamma- und alpha-Aluminiumoxid und deren Gemische.

30

Titandioxid ist amorph und in allen seinen Modifikationen, vorzugsweise Anatas und Rutil, sowie Mischungen solcher Modifikationen geeignet.

35

Lanthanphosphate sind in ihren verschiedenen Modifikationen, stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Lanthan und Phosphateinheit und Kondensationsgraden der Phosphateinheiten (Monophosphat, Oligophosphate wie Diphosphate oder Triphosphate, Polyphosphate) einzeln oder im Gemisch geeignet.

Diese Verbindungen können in Form von Pulvern, Gries, Splitt, Strängen oder zu Tabletten gepreßt, verwendet werden. Die Form der Verbindungen richtet sich in der Regel nach den Erfordernissen der jeweiligen Reaktionsführung, wobei in Wirbelbettfahrweise vorteilhaft Pulver

oder Gries verwendet wird. Bei der Festbettfahrweise werden üblicherweise Tabletten oder Stränge mit Durchmessern zwischen 1 mm und 6 mm verwendet.

- Die Verbindungen können in reiner Form (Gehalt des jeweiligen Verbindungen > 80 Gew.-%), als Gemisch der oben genannten Verbindungen, wobei die Summe der oben genannten Verbindungen > 80 Gew.-% betragen soll, oder als Trägerkatalysator, wobei die oben genannten Verbindungen auf einen mechanisch und chemisch stabilen Träger meist mit hoher Oberfläche aufgebracht werden können, verwendet werden.
- 10 Die reinen Verbindungen können durch Fällung aus wäßrigen Lösungen hergestellt worden sein, z.B. Titandioxid nach dem Sulfatprozeß oder durch andere Verfahren wie die pyrogene Herstellung von feinen Aluminiumoxid-, Titandioxid- oder Zirkondioxid-Pulvern, die käuflich zu erhalten sind.
- 15 Zur Herstellung von Gemischen der verschiedenen Verbindungen stehen mehrere Methoden zur Wahl. Die Verbindungen oder deren Vorläuferverbindungen, die durch Calzinieren in die Oxide umwandelbar sind, können z.B. durch eine gemeinsame Fällung aus Lösung hergestellt werden. Dabei wird im allgemeinen eine sehr gute Verteilung der beiden verwendeten Verbindungen erhalten. Die Verbindungs- oder Vorläufergemische können auch durch eine Fällung
- 20 der einen Verbindung oder Vorläufers in Gegenwart der als Suspension von fein verteilten Teilchen vorliegenden zweiten Verbindung oder Vorläufers ausgefällt werden. Eine weitere Methode besteht im mechanischen Mischen der Verbindungs- oder Vorläuferpulver, wobei dieses Gemisch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Strängen oder Tabletten Verwendung finden kann.
- 25 Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren bieten sich im Prinzip alle in der Literatur beschriebenen Methoden an. So können die Verbindungen in Form ihrer Sole durch einfaches Tränken auf dem Träger aufgebracht werden. Durch Trocknen und Calzinieren werden die flüchtigen Bestandteile des Sols üblicherweise aus dem Katalysator entfernt. Solche Sole sind für Titandioxid
- 30 und Aluminiumoxid käuflich erhältlich.
- Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Schichten der katalytisch aktiven Verbindungen besteht in der Hydrolyse oder Pyrolyse von organischen oder anorganischen Verbindungen. So kann ein keramischer Träger mit Titandioxid durch Hydrolyse von Titan-Isopropylat oder anderen Ti-Alkoxiden in dünner Schicht belegt werden. Weitere geeignete Verbindungen sind unter
- 35 anderen TiCl_4 und , Aluminiumnitrat. Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Verbindungen selbst oder anderer stabiler Verbindungen wie Steatit oder Siliciumcarbid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös aus-

gestaltet sein.

Die Reaktion kann in Gegenwart eines hinsichtlich der Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) inerten Gases, vorzugsweise Argon, insbesondere Stickstoff, durchgeführt werden.

- 5 Das Volumenverhältnis des inerten Gases zu dem unter den Reaktionsbedingungen gasförmigen ACN kann vorteilhaft bis zu 100 betragen.

Als besonders bevorzugt kommt als Schritt 1) ein Verfahren in Betracht, wie es in US-A-5,646,277 oder US-A-5,739,324 beschrieben ist.

10

Bei diesen Verfahren wird die Umsetzung in flüssiger Phase bei Temperaturen von im allgemeinen 140 bis 320°C, vorzugsweise 160 bis 280°C, durchgeführt; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 250 bar, vorzugsweise von 5 bis 150 bar, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen zum überwiegenden Teil flüssig ist. Die Verweilzeiten liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 120, vorzugsweise 1 bis 90 und insbesondere 1 bis 60 min. In einigen Fällen haben sich Verweilzeiten von 1 bis 10 min als völlig ausreichend erwiesen.

15

Die Umsetzung kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden. Als Reaktor kommt ein Rührkessel, Autoklav, vorzugsweise ein Festbett-Röhrenreaktor, in Betracht.

20

Es sind auch Kombinationen solcher Reaktoren möglich.

Pro mol ACN werden im allgemeinen mindestens 0,1 mol, vorzugsweise 0,5 bis 100 und insbesondere 1 bis 20 mol Wasser eingesetzt.

25

Vorteilhaft wird das ACN in Form einer 1 bis 50 gew.-%igen, insbesondere 5 bis 50 gew.-%igen, besonders vorzugsweise 5 bis 30 gew.-%igen Lösung in Wasser, wobei dann das Lösungsmittel gleichzeitig Reaktionspartner ist, oder in Gemischen enthaltend Wasser und ein flüssiges Verdünnungsmittel eingesetzt. Als flüssiges Verdünnungsmittel seien beispielhaft Alkanole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol und Polyole wie Diethylenglykol und Tetraethylenglykol, Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol, Lactame wie Pyrrolidon oder Caprolactam oder alkylsubstituierte Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder N-Ethylcaprolactam sowie Carbonsäureester, vorzugsweise von Carbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen genannt. Auch Ammoniak kann bei der Reaktion anwesend sein. Selbstverständlich können auch Mischungen organischer flüssiger Verdünnungsmittel Anwendung finden.

30

35

Mischungen aus Wasser und Alkanolen im Gewichtsverhältnis Wasser/Alkanol 1-75/25-99, vorzugsweise 1-50/50-99 haben sich in einigen Fällen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Es ist prinzipiell genauso möglich, ACN als Reaktand und gleichzeitig Lösungsmittel anzuwenden.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen solche flüssigen Verdünnungsmittel in Betracht, die unter bestimmten Druck, Temperatur und Konzentrationsbedingungen mit Wasser eine Mischungslücke aufweisen. Unter einer Mischungslücke wird dabei die Auftrennung der Mischung in zwei flüssige Phasen verstanden, wobei eine der beiden Phasen einen höheren Gewichts-Anteil an Wasser, bezogen auf die Summe aus Wasser und flüssigem Verdünnungsmittel, aufweist als die andere Phase. Besonders hierfür geeignete flüssige Verdünnungsmittel
10 sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, insbesondere Toluol.

Die Umsetzung gemäß Schritt a) kann dabei in der Mischungslücke, also in Gegenwart von zwei flüssigen Phasen, oder vorzugsweise außerhalb der Mischungslücke, also in Gegenwart einer flüssigen Phase durchgeführt werden.

15

Als heterogene Katalysatoren können beispielsweise verwendet werden: Saure, basische oder amphotere Oxide der Elemente der zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Calciumoxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid, Zinn-Oxid oder Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, weiterhin Oxide von Metallen der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, wie Titanoxid, amorph, als Anatas oder Rutil, Zirkonoxid, Zinkoxid, Manganoxid oder Mischungen davon. Ebenfalls verwendbar sind Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, wie Ceroxid, Thoriumoxid, Praseodymoxid, Samariumoxid, Seltenerd-Mischoxid, oder Mischungen davon mit
20 zuvor genannten Oxiden. Weitere Katalysatoren können beispielsweise sein:

25

Vanadiniumoxid, Nioboxid, Eisenoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid oder Mischungen davon. Mischungen der genannten Oxide untereinander sind ebenfalls möglich. Auch einige Sulfide, Selenide und Telluride wie Zink-Tellurid, Zinn-Selenid, Molybdänsulfid, Wolframsulfid, Sulfide des Nickels, Zinks und Chroms sind einsetzbar.

30

Die vorstehend genannten Verbindungen können mit Verbindungen der 1. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems dotiert sein bzw. diese enthalten.

Weiterhin sind Zeolithe, Phosphate und Heteropolysäuren, sowie saure und alkalische Ionenaustauscher wie beispielsweise Nafion als geeignete Katalysatoren zu nennen.
35

Gegebenenfalls können diese Katalysatoren bis zu jeweils 50 Gew.-% an Kupfer, Zinn, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Palladium, Platin, Silber oder Rhodium enthalten.

5 Als besonders bevorzugte Katalysatoren, die unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen sehr hohe Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten und Standzeiten besitzen, kommen heterogene Katalysatoren auf Basis Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid und Aluminiumoxid in Betracht. Diese können in Form von Pulvern, Gries, Splitt, Strängen oder zu Tabletten gepreßt, verwendet werden. Die Form der Oxide richtet sich in der Regel nach den Erfordernissen der jeweiligen Reaktionsführung, wobei in Suspension Pulver oder Gries verwendet wird. Bei der Festbettfahr-
10 weise werden üblicherweise Tabletten oder Stränge mit Durchmessern zwischen 1 mm und 10 mm verwendet.

Aluminiumoxid ist in allen Modifikationen, die durch Erhitzen der Vorläuferverbindungen Aluminiumhydroxid (Gibbsit, Böhmit, Pseudo-Böhmit, Bayerit und Diaspor) bei unterschiedlichen
15 Temperaturen erhalten werden können, geeignet. Dazu gehören insbesondere gamma- und alpha-Aluminiumoxid und deren Gemische.

Die Oxide können in reiner Form (Gehalt des jeweiligen Oxids > 80 Gew.-%), als Gemisch der oben genannten Oxide, wobei die Summe der oben genannten Oxide > 80 Gew.-% betragen
20 soll, oder als Trägerkatalysator, wobei die oben genannten Oxide auf einen mechanisch und chemisch stabilen Träger meist mit hoher Oberfläche aufgebracht werden können, verwendet werden.

Die reinen Oxide können durch Fällung aus wäßrigen Lösungen hergestellt worden sein, z.B.
25 Titandioxid nach dem Sulfatprozeß oder durch andere Verfahren wie die pyrogene Herstellung von feinen Aluminiumoxid-, Titandioxid- oder Zirkondioxid-Pulvern, die käuflich zu erhalten sind.

Zur Herstellung von Gemischen der verschiedenen Oxide stehen mehrere Methoden zur Wahl.
30 Die Oxide oder deren Vorläuferverbindungen, die durch Calzinieren in die Oxide umwandelbar sind, können z.B. durch eine gemeinsame Fällung aus Lösung hergestellt werden. Dabei wird im allgemeinen eine sehr gute Verteilung der beiden verwendeten Oxide erhalten. Die Oxid- oder Vorläufergemische können auch durch eine Fällung des einen Oxids oder Vorläufers in Gegenwart des als Suspension von fein verteilten Teilchen vorliegenden zweiten Oxids oder Vorläufers
35 ausgefällt werden. Eine weitere Methode besteht im mechanischen Mischen der Oxid- oder Vorläuferpulver, wobei dieses Gemisch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Strängen oder Tabletten Verwendung finden kann.

Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren bieten sich im Prinzip alle in der Literatur beschriebenen Methoden an. So können die Oxide in Form ihrer Sole durch einfaches Tränken auf dem Träger aufgebracht werden. Durch Trocknen und Calzinieren werden die flüchtigen Bestandteile des Sols üblicherweise aus dem Katalysator entfernt. Solche Sole sind für Titandioxid, Aluminiumoxid und Zirkondioxid käuflich erhältlich.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Schichten der aktiven Oxide besteht in der Hydrolyse oder Pyrolyse von organischen oder anorganischen Verbindungen. So kann ein keramischer Träger mit Titandioxid durch Hydrolyse von Titan-Isopropylat oder anderen Ti-Alkoxiden in dünner Schicht belegt werden. Weitere geeignete Verbindungen sind unter anderen TiCl_4 , Zirkonylchlorid, Aluminiumnitrat und Cemitrat. Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Oxide selbst oder anderer stabiler Oxide wie Siliciumdioxid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös ausgestaltet sein.

Gemäß Schritt b) wird aus Mischung (II) Ammoniak und nicht umgesetztes Wasser entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel, Hochsieder und gegebenenfalls Leichtsieder.

Die Abtrennung des Ammoniaks aus Mischung (II) kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren erfolgen.

Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 60 bis 220°C, insbesondere von 100 bis 220°C durchführen. Dabei stellt man üblicherweise einen Druck, gemessen am Kopf der Destillationsverrichtung von 2 bis 30 bar absolut ein.

Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Gemäß Schritt b) werden aus Mischung (III) Wasser ganz oder teilweise und gegebenenfalls flüssige Verdünnungsmittel entfernt unter Erhalt eines Rohcaprolactams (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und gegebenenfalls Leichtsieder.

Wurde in Schritt a) ein flüssiges Verdünnungsmittel eingesetzt, können Wasser und flüssiges Verdünnungsmittel in Schritt b) gleichzeitig oder das Wasser vor oder nach dem flüssigen Verdünnungsmittel abgetrennt werden.

5

Die Abtrennung des Wassers und gegebenenfalls des flüssigen Verdünnungsmittels aus Mischung (III) kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren erfolgen.

10

Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 230°C durchführen.

Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

15

Besonders bevorzugt ist eine wärmegekoppelte mehrstufige Abtrennung des Wassers und gegebenenfalls des flüssigen Verdünnungsmittels.

20

Wurde gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform Schritt a) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchgeführt, das mit Wasser eine Mischungslücke aufweist, so kann die Abtrennung des Wassers vorteilhaft erfolgen, indem man das System, insbesondere bei Durchführung von Schritt a) in einer einzigen flüssigen Phase, in diese Mischungslücke überführt unter Ausbildung von zwei flüssigen Phasen, von denen eine Phase einen höheren Gewichts-Anteil an Wasser, bezogen auf die Summe aus Wasser und flüssigem Verdünnungsmittel, aufweist als die andere Phase, und dann die Phase mit dem höheren Gewichts-Anteil an Wasser von der anderen Phase, die üblicherweise den überwiegenden Gehalt an Rohcaprolactam enthält, abtrennt.

25

30

Das flüssige Verdünnungsmittel kann von der den überwiegenden Gehalt an Rohcaprolactam aufweisende Phase dann nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise wie bereits oben beschrieben, abgetrennt werden.

35

Vor der Zuführung des Rohcaprolactams (IV) in Schritt c) kommt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen den Schritten b) und c) die Abtrennung von Leichtsieder aus dem Rohcaprolactam (IV) in Betracht.

Die Abtrennung von Leichtsieder kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren verfolgen.

5

Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 230°C durchführen. Dabei stellt sich üblicherweise ein Druck, gemessen am Kopf der Destillationsverrichtung von 1 bis 500, vorzugsweise 5 bis 100 mbar absolut ein.

10 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

15 Die Destillation zur Abtrennung der Leichtsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.
Die Destillation zur Abtrennung der Hochsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

20 Als Leichtsieder kommt bei dieser Abtrennung insbesondere 6-Aminocapronitril in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt die Abtrennung von Leichtsieder aus dem Produktstrom nach Schritt c) in Betracht.

25

Die Abtrennung von Leichtsieder kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren verfolgen.

30 Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 230°C durchführen. Dabei stellt sich üblicherweise ein Druck, gemessen am Kopf der Destillationsverrichtung von 1 bis 500, vorzugsweise 5 bis 100 mbar absolut ein.

35 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Die Destillation zur Abtrennung der Leichtsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Die Destillation zur Abtrennung der Hochsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Als Leichtsieder kommt bei dieser Abtrennung insbesondere 6-Aminocapronitril in Betracht.

Das Rohcaprolactam wird erfindungsgemäß einer Destillationsvorrichtung K1 zugeführt.

In dieser Destillationsvorrichtung wird ein erster Teilstrom über Kopf erhalten. Dieser Teilstrom enthält im wesentlichen gereinigtes Caprolactam als Produkt.

Weiterhin wird in dieser Destillationsvorrichtung ein zweiter Teilstrom über Sumpf erhalten. Dieser Teilstrom enthält Caprolactam und Hochsieder.

Als Destillationsvorrichtung kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Setzt man als erste Destillationsvorrichtung eine Kolonne ein, so kann diese Kolonne vorteilhaft 1 bis 30 theoretische Böden, insbesondere 5 bis 20 theoretische Böden aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Rohcaprolactam (IV) auf den Kopf der Destillationsvorrichtung K1 aufgeben.

Erfindungsgemäß stellt man in der Destillationsvorrichtung K1 den Druck so ein, dass ein Sumpftemperatur von 170°C, vorzugsweise von 185°C nicht unterschritten wird. Vorteilhaft kommt eine Sumpftemperatur von höchstens 300°C, insbesondere höchstens 250°C in Betracht.

Weiterhin stellt man den zweiten Teilstrom so ein, dass der Caprolactam-Gehalt des zweiten Teilstroms nicht weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht weniger als 15 Gew.-%, insbesondere nicht weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten zweiten Teilstrom, beträgt.

Die für die Erzielung der erfindungsgemäßen Maßgaben optimalen Parameter für den Betrieb der gewählten Destillationsvorrichtung können dabei leicht durch wenige einfache Vorversuche ermittelt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den zweiten Teilstrom teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückführen.

Es war überraschend, dass es erfindungsgemäß gelingt, aus ACN hergestelltes Roh-Caprolactam destillativ auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise in Caprolactam umzuwandeln, aus dem Polycaprolactam hergestellt werden kann.

Beispiele

Beispiel 1

105 kg/h Rohcaprolactam, das durch Umsetzung von 6-Aminocapronitril mit Wasser erhalten wurde, wurden einer Destillationskolonne mit 5 theoretischen Trennstufen zugeführt. Über Kopf wurden 85 kg/h Caprolactam abgezogen. Über Sumpf wurden 20 kg/h Caprolactam mit einem Hochsiederanteil von 25 Gew.-%, bezogen auf gesamten Sumpfstrom, abgezogen. Die Sumpftemperatur betrug 190°C. Die Destillationskolonne konnte unter diesen Bedingungen mehr als einen Monat lang störungsfrei betrieben werden. Das über Kopf erhaltene Caprolactam war farblos und konnte problemlos polymerisiert werden.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Abweichung, dass die Sumpfabzugsmenge derart verringert wurde, dass der Hochsiederanteil 80 Gew.-%, bezogen auf gesamten Sumpfstrom, betrug. Die Destillationsvorrichtung ließ sich zunächst betreiben. Nach zwei Tagen hatte sich jedoch Feststoff im Sumpf gebildet, die die Leitungen verstopften und den weiteren betrieb der Destillationskolonne verhinderten.

Vergleichsbeispiel 2

5 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit der Abweichung, dass die Sumpftemperatur nur 150°C betrug.

Die Destillationsvorrichtung ließ sich zunächst betreiben.

Nach 12 Stunden hatte sich jedoch Feststoff im Sumpf gebildet, die die Leitungen verstopften und den weiteren betrieb der Destillationskolonne verhinderten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Hochsiedern aus einem Rohcaprolactam, das Hochsieder, Caprolactam und gegebenenfalls Leichtsieder enthält, und das erhalten wurde durch
- 5
- a) Umsetzung von 6-Aminocapronitril mit Wasser zu einem Reaktionsgemisch
- b) Abtrennung von Ammoniak und nicht umgesetztem Wasser aus dem Reaktionsgemisch unter Erhalt eines Rohcaprolactams,
- 10
- dadurch gekennzeichnet, dass man
- c) das Rohcaprolactam einer Destillationsvorrichtung zuführt unter Erhalt eines ersten Teilstroms über Kopf als Produkt und
- 15
- eines zweiten Teilstroms über Sumpf, wobei man bei der Destillation den Druck so einstellt, dass eine Sumpftemperatur von 170°C nicht unterschritten wird, und
- den zweiten Teilstrom so einstellt, dass der Caprolactam-Gehalt des zweiten Teilstroms nicht weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten zweiten Teilstrom, beträgt.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man Schritt a) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man in Schritt b) das flüssige Verdünnungsmittel abtrennt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die Abtrennung von Wasser in Schritt b) durch Überführung des Reaktionsgemisches in solche Bedingungen durchführt, dass das Reaktionsgemisch eine wasserreiche und eine wasserarme flüssige Phase bildet, wovon die wasserreiche Phase abgetrennt wird.
- 30
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man zwischen den Schritten b) und c) Leichtsieder abtrennt.
- 35
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man nach Schritt c) Leichtsieder abtrennt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei man als Leichtsieder 6-Aminocapronitril abtrennt.
 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man den zweiten Teilstrom aus Schritt c) teilweise oder vollständig in Schritt a) zurückführt.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D201/16 C07D201/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 022 161 A (BASF AG) 14 January 1981 (1981-01-14) page 2; claims; examples	1-8
Y	US 5 693 793 A (FISCHER ROLF ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) column 3 -column 4; claims; examples	1-8
Y	EP 0 306 874 A (BASF AG) 15 March 1989 (1989-03-15) column 2; claims; examples	1-8
A	EP 0 311 960 A (BASF AG) 19 April 1989 (1989-04-19) claims	1-8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2004

Date of mailing of the international search report

17/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12556

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 27 328 A (BASF AG) 6 December 2001 (2001-12-06) claims ---	1-8
A	US 5 496 941 A (RITZ JOSEF ET AL) 5 March 1996 (1996-03-05) cited in the application the whole document ---	1-8
A	DE 100 21 192 A (BASF AG) 8 November 2001 (2001-11-08) cited in the application the whole document ---	1-8
A	DE 100 21 199 A (BASF AG) 8 November 2001 (2001-11-08) cited in the application the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0022161	A	14-01-1981	DE 2926279 A1	08-01-1981
			CA 1138865 A1	04-01-1983
			DE 3061061 D1	16-12-1982
			EP 0022161 A1	14-01-1981
			JP 1597670 C	28-01-1991
			JP 2023544 B	24-05-1990
			JP 56008360 A	28-01-1981
			US 4301073 A	17-11-1981
US 5693793	A	02-12-1997	DE 19628805 A1	22-01-1998
			AU 3848197 A	10-02-1998
			BR 9710470 A	17-08-1999
			CA 2260805 A1	29-01-1998
			CN 1225628 A ,B	11-08-1999
			CZ 9900098 A3	14-04-1999
			DE 59706018 D1	21-02-2002
			WO 9803481 A1	29-01-1998
			EP 0912508 A1	06-05-1999
			ES 2171980 T3	16-09-2002
			ID 17664 A	15-01-1998
			JP 2000514812 T	07-11-2000
			TR 9900067 T2	22-03-1999
			TW 453990 B	11-09-2001
EP 0306874	A	15-03-1989	DE 3729853 A1	23-03-1989
			DE 3852448 D1	26-01-1995
			EP 0306874 A2	15-03-1989
			ES 2065902 T3	01-03-1995
			IN 171149 A1	01-08-1992
			JP 1071854 A	16-03-1989
			JP 2098947 C	22-10-1996
			JP 8016096 B	21-02-1996
			US 4892624 A	09-01-1990
EP 0311960	A	19-04-1989	DE 3735054 A1	27-04-1989
			DE 3887434 D1	10-03-1994
			EP 0311960 A2	19-04-1989
			ES 2048183 T3	16-03-1994
			IN 172064 A1	27-03-1993
			JP 1132558 A	25-05-1989
			JP 2098952 C	22-10-1996
			JP 8016097 B	21-02-1996
			US 4882430 A	21-11-1989
DE 10027328	A	06-12-2001	DE 10027328 A1	06-12-2001
			AT 256109 T	15-12-2003
			AU 6233601 A	17-12-2001
			BR 0111320 A	10-06-2003
			CA 2409344 A1	15-11-2002
			CN 1431993 T	23-07-2003
			DE 50101150 D1	22-01-2004
			WO 0194308 A1	13-12-2001
			EP 1286963 A1	05-03-2003
			JP 2003535846 T	02-12-2003
			TW 506970 B	21-10-2002
			US 2003132098 A1	17-07-2003
US 5496941	A	05-03-1996	DE 19500041 A1	04-07-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5496941	A		AU 4389396 A BG 63387 B1 BG 101672 A BR 9510187 A CA 2209336 A1 CN 1171781 A ,B CZ 9701972 A3 DE 59509451 D1 WO 9620923 A1 EP 0801643 A1 ES 2160729 T3 JP 10511668 T PL 321162 A1 RU 2159234 C2 SK 84097 A3	24-07-1996 31-12-2001 27-02-1998 23-12-1997 11-07-1996 28-01-1998 18-03-1998 30-08-2001 11-07-1996 22-10-1997 16-11-2001 10-11-1998 24-11-1997 20-11-2000 06-05-1998
DE 10021192	A	08-11-2001	DE 10021192 A1 AU 5482001 A BR 0110483 A CA 2407728 A1 CN 1427820 T WO 0183443 A1 EP 1280767 A1 JP 2003531893 T US 2003105322 A1	08-11-2001 12-11-2001 08-04-2003 29-10-2002 02-07-2003 08-11-2001 05-02-2003 28-10-2003 05-06-2003
DE 10021199	A	08-11-2001	DE 10021199 A1 AU 7238201 A BR 0110451 A CA 2407723 A1 CN 1427822 T WO 0183442 A1 EP 1280768 A1 JP 2003531892 T US 2003125546 A1	08-11-2001 12-11-2001 11-03-2003 29-10-2002 02-07-2003 08-11-2001 05-02-2003 28-10-2003 03-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12556

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D201/16 C07D201/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 022 161 A (BASF AG) 14. Januar 1981 (1981-01-14) Seite 2; Ansprüche; Beispiele	1-8
Y	US 5 693 793 A (FISCHER ROLF ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) Spalte 3 -Spalte 4; Ansprüche; Beispiele	1-8
Y	EP 0 306 874 A (BASF AG) 15. März 1989 (1989-03-15) Spalte 2; Ansprüche; Beispiele	1-8
A	EP 0 311 960 A (BASF AG) 19. April 1989 (1989-04-19) Ansprüche	1-8

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 3. Februar 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Chouly, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12556

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 27 328 A (BASF AG) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) Ansprüche ----	1-8
A	US 5 496 941 A (RITZ JOSEF ET AL) 5. März 1996 (1996-03-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-8
A	DE 100 21 192 A (BASF AG) 8. November 2001 (2001-11-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-8
A	DE 100 21 199 A (BASF AG) 8. November 2001 (2001-11-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0022161 A	14-01-1981	DE 2926279 A1	08-01-1981
		CA 1138865 A1	04-01-1983
		DE 3061061 D1	16-12-1982
		EP 0022161 A1	14-01-1981
		JP 1597670 C	28-01-1991
		JP 2023544 B	24-05-1990
		JP 56008360 A	28-01-1981
		US 4301073 A	17-11-1981
US 5693793 A	02-12-1997	DE 19628805 A1	22-01-1998
		AU 3848197 A	10-02-1998
		BR 9710470 A	17-08-1999
		CA 2260805 A1	29-01-1998
		CN 1225628 A ,B	11-08-1999
		CZ 9900098 A3	14-04-1999
		DE 59706018 D1	21-02-2002
		WO 9803481 A1	29-01-1998
		EP 0912508 A1	06-05-1999
		ES 2171980 T3	16-09-2002
		ID 17664 A	15-01-1998
		JP 2000514812 T	07-11-2000
		TR 9900067 T2	22-03-1999
		TW 453990 B	11-09-2001
EP 0306874 A	15-03-1989	DE 3729853 A1	23-03-1989
		DE 3852448 D1	26-01-1995
		EP 0306874 A2	15-03-1989
		ES 2065902 T3	01-03-1995
		IN 171149 A1	01-08-1992
		JP 1071854 A	16-03-1989
		JP 2098947 C	22-10-1996
		JP 8016096 B	21-02-1996
		US 4892624 A	09-01-1990
EP 0311960 A	19-04-1989	DE 3735054 A1	27-04-1989
		DE 3887434 D1	10-03-1994
		EP 0311960 A2	19-04-1989
		ES 2048183 T3	16-03-1994
		IN 172064 A1	27-03-1993
		JP 1132558 A	25-05-1989
		JP 2098952 C	22-10-1996
		JP 8016097 B	21-02-1996
		US 4882430 A	21-11-1989
DE 10027328 A	06-12-2001	DE 10027328 A1	06-12-2001
		AT 256109 T	15-12-2003
		AU 6233601 A	17-12-2001
		BR 0111320 A	10-06-2003
		CA 2409344 A1	15-11-2002
		CN 1431993 T	23-07-2003
		DE 50101150 D1	22-01-2004
		WO 0194308 A1	13-12-2001
		EP 1286963 A1	05-03-2003
		JP 2003535846 T	02-12-2003
		TW 506970 B	21-10-2002
		US 2003132098 A1	17-07-2003
US 5496941 A	05-03-1996	DE 19500041 A1	04-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5496941 A		AU 4389396 A	24-07-1996
		BG 63387 B1	31-12-2001
		BG 101672 A	27-02-1998
		BR 9510187 A	23-12-1997
		CA 2209336 A1	11-07-1996
		CN 1171781 A ,B	28-01-1998
		CZ 9701972 A3	18-03-1998
		DE 59509451 D1	30-08-2001
		WO 9620923 A1	11-07-1996
		EP 0801643 A1	22-10-1997
		ES 2160729 T3	16-11-2001
		JP 10511668 T	10-11-1998
		PL 321162 A1	24-11-1997
		RU 2159234 C2	20-11-2000
		SK 84097 A3	06-05-1998
DE 10021192 A	08-11-2001	DE 10021192 A1	08-11-2001
		AU 5482001 A	12-11-2001
		BR 0110483 A	08-04-2003
		CA 2407728 A1	29-10-2002
		CN 1427820 T	02-07-2003
		WO 0183443 A1	08-11-2001
		EP 1280767 A1	05-02-2003
		JP 2003531893 T	28-10-2003
		US 2003105322 A1	05-06-2003
DE 10021199 A	08-11-2001	DE 10021199 A1	08-11-2001
		AU 7238201 A	12-11-2001
		BR 0110451 A	11-03-2003
		CA 2407723 A1	29-10-2002
		CN 1427822 T	02-07-2003
		WO 0183442 A1	08-11-2001
		EP 1280768 A1	05-02-2003
		JP 2003531892 T	28-10-2003
		US 2003125546 A1	03-07-2003